

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/001710

International filing date: 18 February 2005 (18.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 10 2004 008 304.5  
Filing date: 20 February 2004 (20.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 01 April 2005 (01.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

10 2004 008 304.5

**Anmeldetag:**

20. Februar 2004

**Anmelder/Inhaber:**Covion Organic Semiconductors GmbH,  
65926 Frankfurt/DE**Bezeichnung:**

Organische elektronische Vorrichtungen

**IPC:**

H 01 L, G 02 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 9. März 2005  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

## Beschreibung

## Organische elektronische Vorrichtungen

Die vorliegende Erfindung beschreibt den neuartigen Einsatz bestimmter Verbindungen in organischen elektronischen Vorrichtungen.

In einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, ist der Einsatz organischer Halbleiter seit geraumer Zeit Realität, bzw. wird in naher Zukunft erwartet. Der Einsatz halbleitender organischer Verbindungen, die zur Emission von Licht im sichtbaren Spektralbereich befähigt sind, steht gerade am Anfang der Markteinführung, zum Beispiel in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Für einfache OLEDs enthaltende Vorrichtungen ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die Autoradios der Firma Pioneer, die Mobiltelefone der Firmen Pioneer und SNMD oder eine Digitalkamera der Firma Kodak mit "organischem Display" belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Organische Solarzellen (O-SC), organische Feldeffekt-Transistoren (O-FET), organische Dünnschichttransistoren (O-TFT), organische Schaltelemente (O-IC), organische optische Verstärker oder organische Laserdioden (O-Laser) sind in einem Forschungsstadium weit fortgeschritten und könnten in der Zukunft große Bedeutung erlangen.

Allerdings gibt es immer noch erhebliche Probleme, die einer dringenden Verbesserung bedürfen:

1. Die Effizienz ist in den letzten Jahren verbessert worden, aber gerade bei fluoreszierenden OLEDs immer noch zu niedrig und muß verbessert werden.
  2. Die Betriebsspannung ist gerade bei fluoreszierenden OLEDs recht hoch und muß daher weiter verringert werden, um die Leistungseffizienz zu verbessern.
- Das ist gerade für mobile Anwendungen von großer Bedeutung.

3. Der Betrieb ist ebenfalls in den letzten Jahren verringert worden, muß aber noch weiter verringert werden, um die Leistungseffizienz zu verbessern.
4. Der meist verwendete Elektronenleiter AlQ<sub>3</sub> hat verschiedene Nachteile, die unten detailliert ausgeführt werden.
5. Die operative Lebensdauer der elektronischen Vorrichtungen ist immer noch gering, so daß bis dato nur einfache Anwendungen kommerziell realisiert werden konnten.
6. Die Alterungsprozesse gehen generell mit einem Anstieg der Spannung einher. Dieser Effekt macht spannungsgetriebene organische Vorrichtungen schwierig bzw. unmöglich. Eine stromgetriebene Ansteuerung ist aber gerade in diesem Fall aufwendiger und teurer.

Der allgemeine Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) ist beispielsweise in US 4,539,507, US 5,151,629, EP 0676461, WO 98/27136 und in der nicht offengelegten Anmeldung DE 10261545.4 beschrieben, wobei diese Vorrichtungen üblicherweise aus mehreren Schichten bestehen. Organische Solarzellen (z. B. WO 98/48433, WO 94/05045), organische Feld-Effekt-Transistoren (z. B. US 5705826, US 5596208, WO 00/42668), organische Dünnschichttransistoren, organische Schaltelemente (z. B. WO 95/31833, WO 99/10939), organische optische Verstärker oder organische Laserdioden (z. B. WO 98/03566) weisen einen ähnlichen allgemeinen Aufbau auf.

Fluoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtungen, die AlQ<sub>3</sub> als Elektronenleiter verwenden, sind schon lange bekannt und wurden schon in US 4,539,507 vom 25.03.1983 beschrieben; AlQ<sub>3</sub> wird seither in den meisten OLEDs als Elektronentransportmaterial verwendet. In der oben genannten Anmeldung wird es als Elektronentransportmaterial in der Emissionsschicht verwendet. AlQ<sub>3</sub> hat allerdings mehrere Nachteile: Es läßt sich nicht rückstandsfrei aufdampfen, da es sich bei der Sublimationstemperatur teilweise zersetzt, was insbesondere für Produktionsanlagen ein großes Problem darstellt. Dies hat zur Folge, daß die Aufdampfquellen immer wieder gereinigt oder gewechselt werden müssen. Des weiteren gelangen Zersetzungsprodukte von AlQ<sub>3</sub> in die OLEDs, die dort zu einer verringerten Lebensdauer und reduzierten Quanten- und Leistungseffizienz

beitragen. Ein entscheidender praktischer Nachteil ist die starke Absorption und Reflexion von Licht durch die Schicht, was zu einer Verringerung der Lichtausbeute führt. Eine Lösung besteht darin, die Schichtdicke zu erhöhen, was zu höheren Spannungen und damit zu einer niedrigeren Leistungseffizienz führt. Um Kurzschlüsse im Display zu vermeiden, würde man gern die Schichtdicke erhöhen; dies ist mit  $\text{AlQ}_3$  wegen der geringen Ladungsträgerbeweglichkeit und der daraus resultierenden Spannungserhöhung nicht möglich. Die Ladungsträgerbeweglichkeit anderer Elektronenleiter (US 4,539,507) ist ebenfalls zu gering, um dickere Schichten damit aufzubauen, wobei die Lebensdauer der OLED noch schlechter ist als bei Verwendung von  $\text{AlQ}_3$ . Als sehr ungünstig erweist sich auch die Eigenfarbe (im Feststoff gelb) von  $\text{AlQ}_3$ , die gerade bei blauen OLEDs durch Reabsorption und schwache Reemission zu Farbverschiebungen führen kann. Hier sind blaue OLEDs nur mit starken Effizienz- bzw. Farborteinbußen darstellbar. Weiterer Nachteil des Einsatzes von  $\text{AlQ}_3$  ist die Instabilität gegenüber Löchern (Z. Popovic et al., *Proceedings of SPIE* 1999, 3797, 310-315), was bei einem Langzeiteinsatz immer zu Problemen im Bauelement führen kann.

Trotz der genannten Nachteile stellt  $\text{AlQ}_3$  in OLEDs bislang immer noch den besten Kompromiß für die verschiedenartigen Anforderungen an ein Elektronentransportmaterial dar. Auch für die anderen genannten Anwendungen wurde bislang noch kein zufriedenstellendes Elektronentransportmaterial gefunden.

Es besteht also weiterhin Bedarf an Elektronentransportmaterialien, die in organischen elektronischen Vorrichtungen zu guten Effizienzen und gleichzeitig zu hohen Lebensdauern führen. Es wurde nun überraschend gefunden, daß organische elektronische Vorrichtungen, die bestimmte – im folgenden aufgeführte –

Verbindungen Elektronentransportmaterialien enthalten, deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen. Mit diesen Materialien ist es möglich, gleichzeitig hohe Effizienzen und lange Lebensdauern zu erhalten, was mit Materialien gemäß dem Stand der Technik nicht möglich ist. Zudem wurde gefunden, daß zusätzlich die Betriebsspannungen deutlich gesenkt werden können, was höheren Leistungseffizienzen entspricht und zusätzlich dickere Elektronentransportschichten verwendet werden können, was die Häufigkeit von Kurzschlüssen reduziert bzw. verhindert.

Gegenstand der Erfindung ist eine organische elektronische Vorrichtung, enthaltend Kathode, Anode und mindestens eine organische Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Schicht mindestens eine definierte Verbindung A mit der chemischen Struktureinheit  $\text{Y}=\text{X}$  enthält, wobei für die verwendeten Symbole gilt:

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen C, N, P, As, Sb, Bi, S, Se oder Te;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen O, S, Se, Te oder NR;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein organischer Rest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder OH oder  $\text{NH}_2$ ;

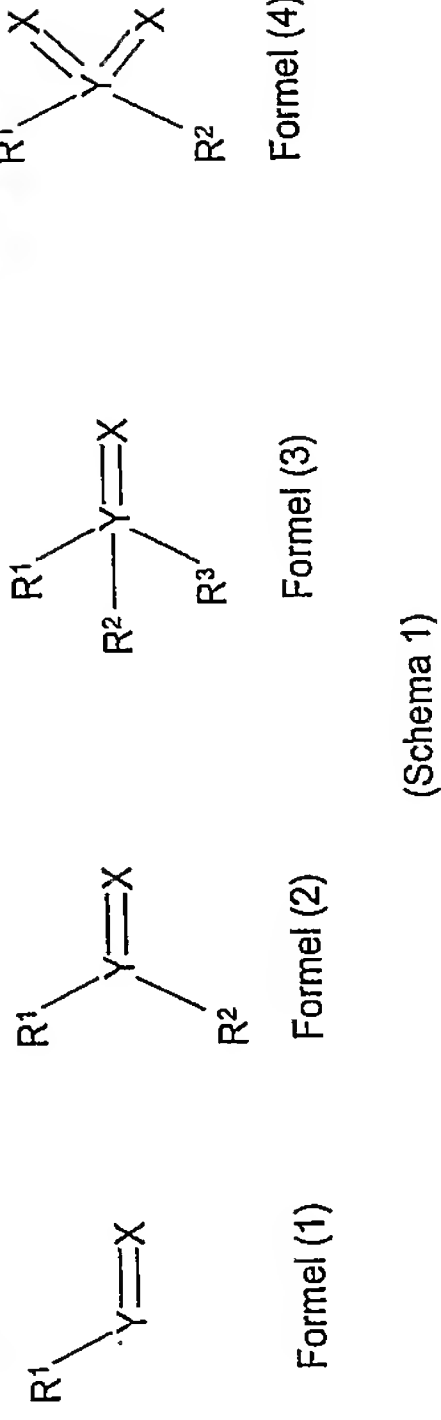
mit der Maßgabe, daß die Verbindung A in der elektronischen Vorrichtung nicht emittiert, daß sie ein Molekulargewicht von  $\geq 150$  g/mol und  $\leq 10000$  g/mol aufweist und daß die Vorrichtung keinen phosphoreszierenden Emitter enthält.

Das oben und im folgenden verwendete Symbol „=" steht für eine Doppelbindung im Sinne der Lewis-Schreibweise.

Unter einer „definierten Verbindung“ im Sinne dieser Erfindung soll eine Verbindung verstanden werden, die eine exakt zu beschreibende Zusammensetzung und Struktur hat. Es sind hiermit also keine Polymere, bzw. allgemein keine Verbindungen mit einer Molekulargewichtsverteilung gemeint. Kleinere Anteile von Verunreinigungen, wie sie bei Verwendung organischer Materialien immer auftreten, sollen jedoch den Begriff „definierte Verbindung“ nicht entwerten.



Bevorzugt sind organische elektronische Vorrichtungen, das bezeichnet, daß sie eine Verbindung A gemäß Formel (1) bis (4) (Schema 1) enthalten,



- 5 wobei die verwendeten Symbole folgende Bedeutung haben:
- Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen C in Formel (2) und P, As, Sb oder Bi in Formel (1) und (3) und S, Se oder Te in Formel (2) und (4);
- X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen  $NR^4$ , O, S, Se oder Te;
- $R^1, R^2, R^3$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen H, F, CN,  $N(R^4)_2$ , eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, die mit  $R^5$  substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte  $-CH_2$ -Gruppen durch  $-R^6C=CR^6$ -,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^6)_2$ ,  $Ge(R^6)_2$ ,  $Sn(R^6)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=Se$ ,  $C=NR^6$ -,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^6$ - oder  $-CONR^6$ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder  $NO_2$  ersetzt sein können, wobei mehrere Reste  $R^1, R^2$  und/oder  $R^3$  miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches System oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, die durch ein oder mehrere Reste  $R^5$  substituiert sein können, wobei mehrere Substituenten  $R^1, R^2$  und/oder  $R^3$  miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können,
- oder ein über eine bivalente Gruppe -Z- gebundenes aromatisches bzw. heteroaromatisches System oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe jeweils mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br oder I ersetzt sein können

die durch einen oder mehrere Reste  $R^4$  substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten  $R^1, R^2$  und/oder  $R^3$  ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

- 5  $R^4$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch  $-R^6C=CR^6$ -,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^6)_2$ ,  $Ge(R^6)_2$ ,  $Sn(R^6)_2$ ,  $-NR^6$ -,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-O-$  ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-

- 10 Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein Aryl, Heteroaryl oder eine Aryloxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere Reste  $R^6$  substituiert sein kann, oder OH,  $NH_2$ ,  $NH(R^5)$  oder  $N(R^5)_2$ ;

- 15  $R^5$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen  $R^4$  oder CN,  $B(R^6)_2$  oder  $Si(R^6)_3$ ;

- $R^6$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

- Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer, bevorzugt konjugierter Rest mit 1 bis 40 C-Atomen, der bevorzugt in Konjugation mit den beiden anderen Substituenten steht, wobei bevorzugt die Anzahl der Atome von Z, die die Gruppe  $Y=X$  und den aromatischen Rest verknüpfen, eine gerade Zahl beträgt, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch  $-O-$ ,  $-S-$  oder  $-NR^6$ - ersetzt sein können oder ein oder mehrere C-Atome durch einen Rest  $R^5$  oder Halogen substituiert sein können;

- 25 mit der Maßgabe, daß die Molmasse der Verbindung A größer 150 g/mol und kleiner 10000 g/mol ist.

- 30 Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen System im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere aromatische oder heteroaromatische Gruppen durch eine kurze, nicht

aromatische Einheit (< 10 % der Atome), wie z. B. ein  $sp^3$ -hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, unterbrochen sein können. So sollen also beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirofluoren, 9,9-Diarylfuoren, Triarylamine etc. als aromatische Systeme im Sinne dieser Anmeldung verstanden werden.

5 Besonders bevorzugt ist eine organische elektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß Y für C, P oder S steht und X für O steht.

10 Ganz besonders bevorzugt sind organische elektronische Vorrichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen enthaltend Einheiten gemäß Formel (1), (2) und (3) nur aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und gegebenenfalls Phosphor bestehen.

15 Dabei kann es auch bevorzugt sein, wenn die Verbindung A mehr als eine Einheit  $Y=X$  bzw. mehr als eine Einheit gemäß Formel (1) bis (4) enthält.

20 Als besonders geeignete Verbindungen gemäß Formel (1) bis (4) haben sich Verbindungen erwiesen, die nicht planar aufgebaut sind. An der Struktureinheit der Form  $Y=X$  können entsprechende Substituenten für eine Abweichung der Gesamtstruktur von der Planarität sorgen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn mindestens einer der Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und/oder  $R^4$  wenigstens ein  $sp^3$ -hybridisiertes Kohlenstoff-, Silicium-, Germanium- und/oder Stickstoffatom enthält, welches dadurch näherungsweise tetraedrisch oder im Fall von Stickstoff pyramidale Bindungsgeometrie aufweist.

25 Um eine deutliche Abweichung von der Planarität zu erreichen, ist es bevorzugt, wenn wenigstens eines der  $sp^3$ -hybridisierten Atome ein sekundäres, tertiäres oder quartäres Atom ist, besonders bevorzugt ein tertiäres oder quartäres Atom, im Fall von Kohlenstoff, Silicium oder Germanium ganz besonders bevorzugt ein quartäres Atom ist.

30 Unter einem sekundären, tertiären oder quartären Atom wird ein Atom mit zwei, drei bzw. vier Substituenten ungleich Wasserstoff verstanden.

Bevorzugt sind Weiterhin Verbindungen, die in mindestens einem der Reste  $R^1$  bis  $R^4$  ein 9,9'-Spirobifluorenderivat, bevorzugt verknüpft über die 2- und/oder 2,7- und/oder 2,2',7'- und/oder 2,2',7',7'-Position, ein 9,9-disubstituiertes Fluorenderivat, bevorzugt verknüpft über die 2- und/oder 2,7-Position, ein 6,6- und/oder 12,12-di- oder tetrasubstituiertes Indenofluorenderivat, ein Triptycenderivat, bevorzugt verknüpft über die 9- und/oder 10-Position, ein Dihydrophenanthren-Derivat, bevorzugt verknüpft über die 2- und/oder 2,7-Position, oder ein Hexaarylbenzolderivat, bevorzugt verknüpft über die p-Position am bzw. an den Aromaten, enthalten.

10 Besonders bevorzugt sind Verbindungen, die in mindestens einem der Reste  $R^1$  bis  $R^4$  ein 9,9'-Spirobifluorenderivat enthalten.

15 Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen, die dendritisch aufgebaut sind. Außerdem bevorzugt sind 1,3,5-trisubstituierte Benzole.

Beispiele für geeignete Verbindungen können in den nicht offengelegten Anmeldungen DE 10317556.3 und DE 10330761.3 gefunden werden. Diese sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

20 Bevorzugt wird die Verbindung A als Elektronentransportmaterial eingesetzt. Ein Elektronentransportmaterial ist ein Material, welches in der elektronischen Vorrichtung vorwiegend Elektronen leitet. Bevorzugt sind hier Materialien, die sich nicht von  $AlQ_3$  und ähnlichen Verbindungen ableiten, also keine  $AlQ_3$ -Derivate sind. Diese Bevorzugung lässt sich durch die vorne aufgeführten Probleme von  $AlQ_3$  begründen, insbesondere die Probleme bei Herstellung und Aufreinigung, sowie die Eigenfarbe und die unzureichende Ladungsträgerbeweglichkeit von  $AlQ_3$ .

25 Weiterhin bevorzugt ist eine organische elektronische Vorrichtung dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht, die Verbindung A enthält, aus mindestens 50 %, bevorzugt aus mindestens 80 % dieser Verbindung und ganz besonders bevorzugt nur aus Verbindung A als Reinschicht besteht. Aber auch die Verwendung einer Mischung aus Verbindung A und weiteren Verbindungen kann bevorzugt sein.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische elektronische Vorrichtung, die durch gekennzeichnet, daß die Verbindung A amorph ist und die Glasstemperatur  $T_g$  der Verbindung A größer als 100 °C, besonders bevorzugt größer als 130 °C, insbesondere größer als 160 °C ist.

Elektronische Vorrichtungen im Sinne dieser Erfindung sind bevorzugt organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (organische Leuchtdioden, OLEDs), organische Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Solarzellen (O-SCs), organische Photorezeptoren oder organische Laser (O-Laser), insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen.

Außer der Schicht, die die Verbindung A enthält, kann die organische elektronische Vorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese können beispielsweise sein: Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Emissionsschicht, Lochblockierschicht, Elektronentransportschicht und/oder Elektroneninjectionsschicht. Es sei aber an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muß.

Ein bevorzugter Aspekt der Erfindung ist eine erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend zwischen der fluoreszierenden Emissionsschicht und der Kathode mindestens eine Elektronentransportschicht, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektronentransportmaterial wenigstens eine Verbindung A enthält.

Die Schichtdicke der Elektronentransportschicht liegt bevorzugt zwischen 5 bis 200 nm, besonders bevorzugt zwischen 10 und 100 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 20 und 70 nm.

Dabei wurde festgestellt, daß das Elektronentransportmaterial eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit im Vergleich zu bekannten Elektronentransportmaterialien, wie z. B.  $\text{AlQ}_3$ , aufweist, was einen technologischen Vorteil darstellt, da dadurch größere Schichtdicken dieses Materials verwendet werden können.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist eine erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß die Emissionsschicht mindestens einen fluoreszierenden Emittor und mindestens ein Elektronentransportmaterial enthält, wobei das Elektronentransportmaterial mindestens eine Verbindung A enthält.

Es kann auch bevorzugt sein, wenn sowohl eine Elektronentransportschicht, enthaltend mindestens eine Verbindung A, wie auch eine Emissionsschicht, enthaltend mindestens eine Verbindung A, die gleich oder verschieden sein kann, in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung vorhanden sind.

Weiterhin kann es bevorzugt sein, wenn in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung die Emissionsschicht, die die Verbindung A enthält, direkt an die Elektroneninjectionsschicht oder an die Kathode angrenzt ohne Verwendung einer separaten Elektronentransportschicht. Ebenfalls kann es bevorzugt sein, wenn in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung die Emissionsschicht, die die Verbindung A enthält, direkt an die Lochtransportschicht oder an die Lochinjektionsschicht angrenzt.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß der bzw. die Emittor bei geeigneter Anregung im sichtbaren Spektralbereich mit einem oder mehreren Maxima zwischen 380 nm und 750 nm fluoreszieren. Dabei kann es auch bevorzugt sein, wenn die Emittor mehrere unterschiedliche Emissionsmaxima aufweisen, so daß insgesamt weiße Emission resultiert.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische elektronische Vorrichtung dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner  $10^{-5}$  mbar, bevorzugt kleiner  $10^{-6}$  mbar, besonders bevorzugt kleiner  $10^{-7}$  mbar aufgedampft.



Bevorzugt ist ebenfalls eine organische elektronische Vorrichtung, die durch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen  $10^{-5}$  mbar und 1 bar aufgebracht.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische elektronische Vorrichtung dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahl-Druck), hergestellt werden.

Die oben beschriebenen emittierenden Vorrichtungen weisen nun folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

1. Die Effizienz entsprechender Vorrichtungen wird höher im Vergleich zu Systemen, die gemäß Stand der Technik AlQ<sub>3</sub> als Elektronentransportmaterial

enthalten.

2. Die Stabilität entsprechender Vorrichtungen wird höher im Vergleich zu Systemen, die gemäß Stand der Technik AlQ<sub>3</sub> als Elektronentransportmaterial

enthalten.

3. Die Betriebsspannungen werden wesentlich verringert. Dadurch erhöht sich die Leistungseffizienz. Dies gilt insbesondere, wenn keine separate Elektronentransportschicht verwendet wird.

4. Insbesondere blaue OLEDs lassen sich in besserer Farbreinheit darstellen, da die Verbindungen A farblos sind und nicht durch Reabsorption und Reemission die Effizienz und die Farbe der OLED beeinträchtigen.

5. Da die Verbindungen A im allgemeinen nicht hygroskopisch sind, lassen sie sich leichter und mit geringerem technischen Aufwand im Vergleich zu AlQ<sub>3</sub> verarbeiten.

Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den weiteren folgenden Beispielen wird vor allem auf organische Leuchtdioden und die entsprechenden Displays abgezielt.

Trotz dieser Einschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfindungsgemäßes Zutun möglich, Verbindungen A, bzw. gemäß Formel (1) bis (4) auch für andere, verwandte Vorrichtungen, z. B. für organische Solarzellen, organische Dünnschichttransistoren, organische Feldeffekttransistoren oder auch organische Laserdioden, um nur einige weitere Anwendungen zu nennen, zu verwenden.

### Beispiele:

Die Herstellung von OLEDs erfolgte nach einem allgemeinen Verfahren gemäß DE10330761.3 bzw. DE 10261545.4, das im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation, um optimale Effizienz bzw. Farbe zu erreichen) angepaßt werden mußte.

In den folgenden Beispielen werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Der grundlegende Aufbau, die verwendeten Materialien und Schichtdicken, außer der Elektronentransportschicht, waren zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren wurden OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

Lochinjektionsschicht (HIL) 60 nm PEDOT (aus Wasser aufgeschleudert; bezogen von H. C. Starck; Poly(3,4-ethyldioxy-2,5-thiophen)

Lochtransportschicht (HTM) 20 nm NaphDATA (aufgedampft; bezogen von

SynTec; 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin

Lochtransportschicht (HTM) 20 nm S-TAD (aufgedampft; hergestellt nach

WO 99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-spiro-9,9'-bifluoren)

Emissionschicht (EML)

Spiro-DPVB (hergestellt nach WO 02/10093, 2,2',7,7'-Tetrakis(2,2'-diphenylvinyl)-spiro-9,9'-bifluoren) dotiert mit 1 % S-TAD (2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-spiro-9,9'-bifluoren)

Elektronenleiter (ETL)

10 nm – 50 nm (genauer Aufbau siehe Beispiele in Tabelle 1) (aufgedampft: AlQ<sub>3</sub> bezogen von SynTec; Tris(chinolinato)aluminium(III), Bis(9,9'-spirobifluoren-

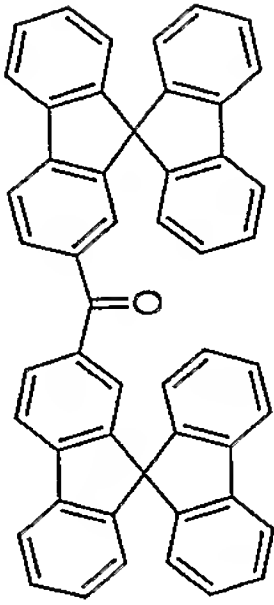
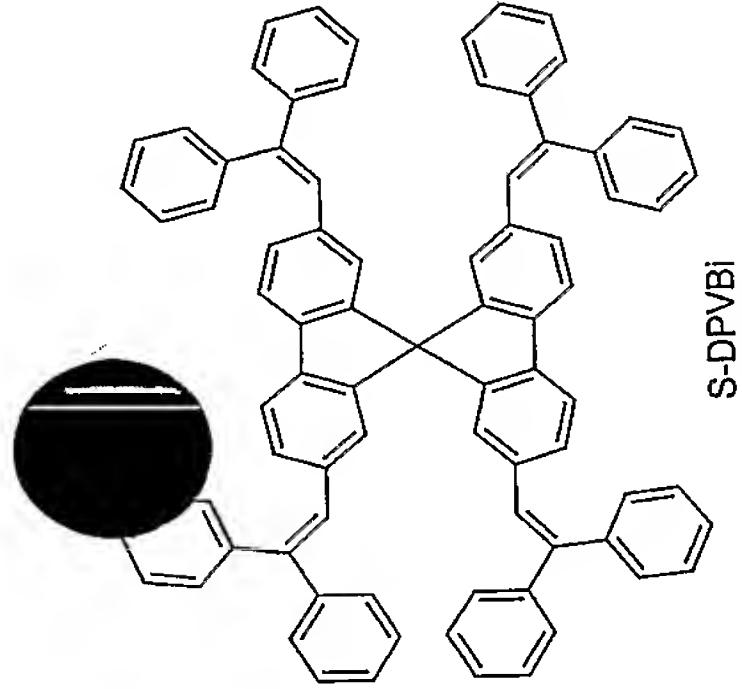


2-yl)keton (synthetisiert gemäß offengelegten Anmeldung DE 10317556.3) oder Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-phenyl-phosphinoxid) (synthetisiert gemäß der nicht offengelegten Anmeldung DE 10330761.3))

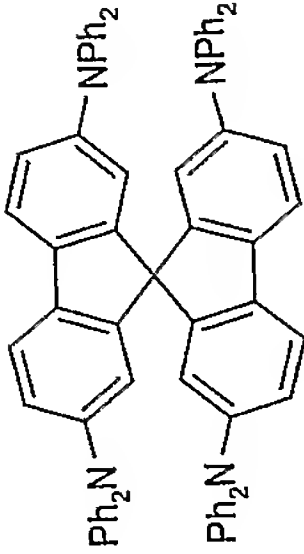
Ba-Al (Kathode) 3 nm Ba, darauf 150 nm Al

Diese noch nicht optimierten OLEDs wurden standardmäßig charakterisiert; hierfür wurden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) in Abhängigkeit der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien), und die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die Zeit definiert, nach der die Anfangshelligkeit der OLED, bei einer konstanten Stromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup>, auf die Hälfte gesunken ist. Für die Elektronentransportschicht wurde für jedes Material separat die Schichtdicke optimiert. Zum besseren Vergleich sind jedoch auch die dickeren AlQ<sub>3</sub>-Schichtdicken mit aufgeführt, die direkt mit den Schichtdicken von E1 und E2 vergleichbar sind.

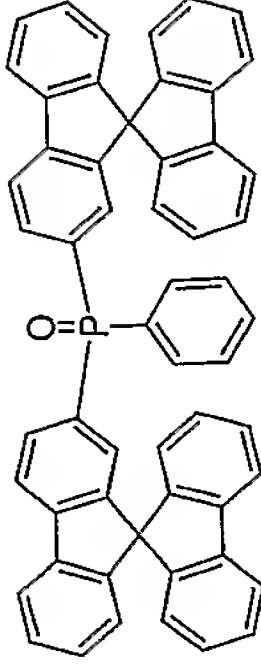
In Tabelle 1 sind die Ergebnisse einiger Beispiele zusammengefaßt, wobei jeweils die Zusammensetzung der ETL inklusive der Schichtdicken mit aufgeführt ist. Die ETLs enthalten beispielsweise als Elektronentransportmaterial die Verbindung E1 Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)keton oder die Verbindung E2 Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-phenyl-phosphinoxid. Als Vergleichsbeispiele dienen OLEDs, die als Elektronenleiter AlQ<sub>3</sub> enthalten. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die entsprechenden Strukturformeln der verwendeten Substanzen im folgenden dargestellt.



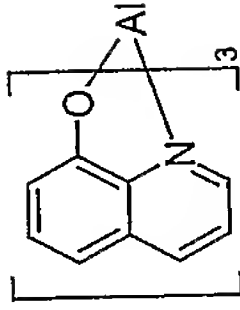
Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)keton (E1)



S-TAD



Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)phenyl-phosphinoxid (E2)



AlQ<sub>3</sub>

und 9) bei ... mit dem Standard -Elektronenleitermaterial AlQ<sub>3</sub> (Beispiel 4 und 7).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß OLEDs, gefertigt nach dem neuen Designprinzip, eine höhere Effizienz bei niedrigeren Spannungen und längerer Lebensdauer aufweisen, wie man leicht Tabelle 1 entnehmen kann.

5

Tabelle 1:

Beispiel	EML	ETL	Max. Effizienz (cd/A)	CIE (x, y)	Lebensdauer (h) bei 10 mA/cm <sup>2</sup>
Beispiel 1	S-DPVBi : 1% S-TAD (30 nm)	E1 (40 nm)	4.9	0.17 / 0.24	800
Beispiel 2	S-DPVBi : 1% S-TAD (30 nm)	E1 (50 nm)	5.0	0.17 / 0.25	830
Beispiel 3 (Vergleich)	S-DPVBi : 1% S-TAD (30 nm)	AlQ <sub>3</sub> (20 nm)	4.3	0.17 / 0.23	640
Beispiel 4 (Vergleich)	S-DPVBi : 1% S-TAD (30 nm)	AlQ <sub>3</sub> (40 nm)	3.4	0.17 / 0.29	610
Beispiel 5	S-DPVBi : 1% S-TAD (40 nm)	E1 (30 nm)	5.1	0.17 / 0.24	790
Beispiel 6 (Vergleich)	S-DPVBi : 1% S-TAD (40 nm)	AlQ <sub>3</sub> (10 nm)	4.3	0.17 / 0.23	660
Beispiel 7 (Vergleich)	S-DPVBi : 1% S-TAD (40 nm)	AlQ <sub>3</sub> (30 nm)	3.6	0.17 / 0.29	620
Beispiel 8	S-DPVBi : 1% S-TAD (30 nm)	E2 (30 nm)	4.5	0.16 / 0.23	750
Beispiel 9	S-DPVBi : 1% S-TAD (40 nm)	E2 (30 nm)	4.5	0.17 / 0.25	780

Alle OLEDs zeigen blaue Emission, die vom Fluoreszenzemitter S-DPVBi stammt. Die höchsten photometrischen Effizienzen erhält man in Devices, bei denen der Elektronenleiter AlQ<sub>3</sub> durch den erfindungsgemäßen Elektronenleiter E1 ersetzt wurde (Beispiele 1, 2 und 5). Da hier auch die Spannungen, die man zur Erreichung einer bestimmten Helligkeit benötigt, niedrig sind, erhält man eine sehr gute Leistungseffizienz. Die Lebensdauer steigt von ca. 650 h auf über 800 h an. Ebenso zeigt der Einsatz des Elektronenleiters E2 (Beispiele 8 und 9) eine deutliche Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik, einem Device mit dem Elektronenleiter AlQ<sub>3</sub> (Beispiele 3, 4, 6 und 7). Dies zeigt sich auch in den entsprechenden Lebensdauern, die von ca. 650 h auf über 750 h steigen. Ebenfalls sinken die Spannungen, wodurch sich die Leistungseffizienz verbessert. Insbesondere sind bei gleicher Schichtdicken der ETL die Effizienzen, die Leistungseffizienzen, die Lebensdauer und die Farbe mit E1 bzw. E2 (Beispiel 1, 5

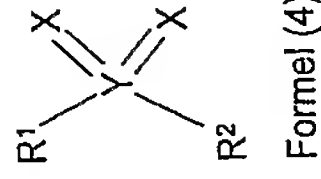
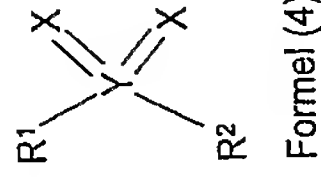
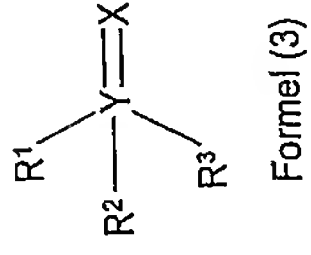
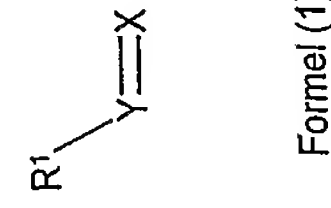
5

10

15

- Organische elektronische Vorrichtung, enthaltend Kathode, Anode und mindestens eine organische Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Schicht mindestens eine definierte Verbindung A mit der chemischen Struktureinheit  $Y=X$  enthält, wobei für die verwendeten Symbole gilt:  
 $Y$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C, N, P, As, Sb, Bi, S, Se oder Te;  
 $X$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S, Se, Te oder NR;  
 $R$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein organischer Rest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder OH oder  $NH_2$ ;  
mit der Maßgabe, daß die Verbindung A in der elektronischen Vorrichtung nicht emittiert, daß sie ein Molekulargewicht von  $\geq 150$  g/mol und  $\leq 10000$  g/mol aufweist und daß die Vorrichtung keinen phosphoreszierenden Emittor enthält.

- Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung A gemäß Formel (1) bis (4) (Schema 1) enthält,



(Schema 1)

wobei die verwendeten Symbole folgende Bedeutung haben:

- $Y$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C in Formel (2) und P, As, Sb oder Bi in Formel (1) und (3) und S, Se oder Te in Formel (2) und (4);
- $X$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $NR^4$ , O, S, Se oder Te;
- $R^1, R^2, R^3$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, CN,  $N(R^4)_2$ , eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, die mit  $R^5$  substituiert oder

- ch unsubstituiert sein kann, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte  $-CH_2$ -Gruppen durch  $-R^6C=CR^6-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^6)_2$ ,  $Ge(R^6)_2$ ,  $Sn(R^6)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=Se$ ,  $C=NR^6$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^6-$  oder  $-CONR^6-$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder  $NO_2$  ersetzt sein können, wobei mehrere Reste  $R^1, R^2$  und/oder  $R^3$  miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können,
- oder ein aromatisches oder heteroaromatisches System oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, die durch ein oder mehrere Reste  $R^5$  substituiert sein können, wobei mehrere Substituenten  $R^1, R^2$  und/oder  $R^3$  miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können,
- oder ein über eine bivalente Gruppe  $-Z-$  gebundenes aromatisches bzw. heteroaromatisches System oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe jeweils mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br oder I ersetzt sein können oder die durch einen oder mehrere Reste  $R^5$  substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten  $R^1, R^2$  und/oder  $R^3$  ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;
- ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch  $-R^6C=CR^6-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^6)_2$ ,  $Ge(R^6)_2$ ,  $Sn(R^6)_2$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-O-$  ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein Aryl, Heteroaryl oder eine Aryloxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere Reste  $R^5$  substituiert sein kann, oder OH,  $NH_2$ ,  $NH(R^5)$  oder  $N(R^5)_2$ ;
- ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $R^4$  oder CN,  $B(R^5)_2$  oder  $Si(R^5)_3$ ;

$R^5$

$R^6$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, wobei ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;  
 Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Rest mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S- oder -NR<sup>6</sup>- ersetzt sein können oder ein oder mehrere C-Atome durch einen Rest R<sup>5</sup> oder Halogen substituiert sein können;  
 mit der Maßgabe, daß die Molmasse der Verbindung A größer 150 g/mol und kleiner 10000 g/mol ist.

3. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Y für C, P oder S steht und X für O steht.

4. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung A mehr als eine Einheit  $Y=X$  bzw. mehr als eine Einheit gemäß Formel (1) bis (4) enthält.

5. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung gemäß Formel (1) bis (4) nicht planar aufgebaut sind.

6. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Substituenten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und/oder R<sup>4</sup> wenigstens ein sp<sup>3</sup>-hybridisiertes Kohlenstoff-, Silicium-, Germanium- und/oder Stickstoffatom enthält.

7. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eines der sp<sup>3</sup>-hybridisierten Atome ein sekundäres, tertiäres oder quartäres Atom ist.

8. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eines der sp<sup>3</sup>-hybridisierten Atome ein quartäres Atom ist.

9. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in mindestens einem der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> ein 9,9'-Spirobifluorenderivat, ein 9,9-disubstituiertes Fluorenderivat, ein 6,6- und/oder 12,12-di- oder tetrasubstituiertes Indenofluorenderivat, ein Triptycenderivat, ein Dihydrophenanthren-Derivat oder ein Hexaarylbenzolderivat enthalten ist.

10. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß in mindestens einem der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> ein 9,9'-Spirobifluorenderivat enthalten ist.

11. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung A als Elektronentransportmaterial eingesetzt wird.

12. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht, enthaltend Verbindung A, zu mindestens 50 % aus dieser Verbindung besteht.

13. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht, enthaltend Verbindung A, nur aus dieser Verbindung als Reinschicht besteht.

14. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung A amorph ist und die Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> der Verbindung A größer als 100 °C ist.

15. Organische elektronische Vorrichtungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um organische



Elektrolumineszenzvorrichtungen, organische Dünnschichten, organische Feld-Effekt-Transistoren, organische Solarzellen, organische Photorezeptoren oder organische Laser handelt.

16. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß außer der Schicht, die die Verbindung A enthält, noch weitere Schichten vorhanden sind.

17. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß diese weiteren Schichten ausgewählt sind aus Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Emissionsschicht, Lochblockierschicht, Elektronentransportschicht und/oder Elektroneninjektionsschicht.

18. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der fluoreszierenden Emissionsschicht und der Kathode mindestens eine Elektronentransportschicht, enthaltend wenigstens eine Verbindung A, enthalten ist.

19. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Emissionsschicht mindestens einen fluoreszierenden Emittor und mindestens ein Elektronentransportmaterial enthält, wobei das Elektronentransportmaterial mindestens eine Verbindung A enthält.

20. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl eine Elektronentransportschicht, enthaltend mindestens eine Verbindung A, wie auch eine Emissionsschicht, enthaltend mindestens eine Verbindung A, die gleich oder verschieden sein kann, vorhanden sind.

21. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Emissionsschicht, die die Verbindung A enthält, direkt an die Elektroneninjektionsschicht oder an die Kathode angrenzt ohne Verwendung einer separaten Elektronentransportschicht.

22. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Emissionsschicht, die die Verbindung A enthält, direkt an die Lochtransportschicht oder an die Lochinjektionsschicht angrenzt.

23. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der bzw. die Emittor bei geeigneter Anregung im sichtbaren Spektralbereich mit einem oder mehreren Maxima zwischen 380 nm und 750 nm fluoreszieren.

24. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden.

25. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergasublimation beschichtet werden.

26. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten aus Lösung oder mit einem beliebigen Druckverfahren hergestellt werden.

Zusammenfassung

C04004

Organische elektronische Vorrichtungen

5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verbesserung organischer elektronischer Vorrichtungen, insbesondere fluoreszierender Elektrolumineszenzvorrichtungen, indem Elektronentransportmaterialien gemäß Formel (1) bis (4) gemäß Schema 1 verwendet werden.